

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-25434

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月26日

C 07 C 31/20
B 01 J 23/80
C 07 C 29/149
// C 07 B 61/00

B 8827-4H
Z 8017-4G
8827-4H

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 1, 4 - ブタンジオールの製造方法

⑯ 特 願 昭63-175062

⑰ 出 願 昭63(1988)7月15日

⑱ 発 明 者 西 川 瑛 一 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 稲 垣 裕 之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 上 野 廣 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

1, 4 - ブタンジオールの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸を接触水素化して1, 4 - ブタンジオールを製造する方法において、酸化銅 - 酸化亜鉛触媒の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1, 4 - ブタンジオールの製造方法。

(2) 酸化銅 - 酸化亜鉛触媒が酸化第二銅を酸化亜鉛に担持した担持触媒である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1, 4 - ブタンジオールの製造方法に関し、さらに詳しくは、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、触媒の存在下に気相で接触水素化して1, 4 - ブタンジオールを製造する方法に関する。

従来の技術

(1)

1, 4 - ブタンジオールはポリブチレンテレフタレート樹脂やポリウレタン樹脂などの原料として有用な化合物である。従つて、1, 4 - ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製造方法の開発が強く望まれている。

ところで従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸またはそれらの誘導体を接触水素化して、γ - ブチロラクトンまたは1, 4 - ブタンジオールを製造する方法として以下のようなものが開示されている。

(イ) 無水マレイン酸または無水コハク酸などを亜鉛 - 銅 - クロムからなる触媒を用い、気相にて接触水素化するγ - ブチロラクトンの製造方法(特公昭44-32567号公報)。

(ロ) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、酸化銅 - 酸化ベリリウム - 酸化亜鉛還元触媒存在下に、気相で接触水素化することによるγ - ブチロラクトンの製造方法(特公昭47-23294号公報)。

(ハ) 無水マレイン酸および／またはマレイン酸

(2)

をⅧ亜族およびⅧ族の元素または化合物を含む触媒の存在下に、液相で水添することによる1,4-ブタンジオールの製造方法(特開昭51-133212号公報)。

- (二) マレイン酸ジエステルまたはフマル酸ジエステルなどを亜クロム酸銅触媒の存在下に、気相で水素添加分解して、1,4-ブタンジオールを製造する方法(特開昭61-22035号公報、特表昭62-501702号公報)などである。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記に開示された製造方法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を触媒の存在下、気相で接触水添する方法においては、 γ -ブチロラクトンしか生成せず、目的とする1,4-ブタンジオールが得られないという問題点があつた。また、無水マレイン酸および/またはマレイン酸を触媒の存在下、液相で水添する方法においては約200 kg/cm²という

(3)

ールの安価でかつ効率のよい製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、ジエステルを経由せず、無水マレイン酸および/または無水コハク酸の直接水添を低圧下で行つて、1,4-ブタンジオールが製造できうればそのメリットは大きいと考え、その気相水添法を種々検討した。

また、従来、無水マレイン酸および/または無水コハク酸の気相水添において γ -ブチロラクトンしか得られていないのは、いずれも低い水素/原料比かつ常圧近辺で反応を行つているためであると考え、従来より高い水素/原料比および気相を保てる範囲内の加圧下で水素化反応を行つたところ高収率で1,4-ブタンジオールを製造しうることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は無水マレイン酸および/または無水コハク酸を接触水素化して1,4-ブ

(5)

高圧を必要とし、従つて膨大な設備費および運転費が必要であるという問題点があつた。さらに、マレイン酸ジエステルなどを触媒の存在下で、気相で水添分解する方法においては、上記のような高圧は必要としないが、無水マレイン酸をジエステル化する工程が必要となりプロセスが極めて複雑になるという問題点があつた。すなわち、モノエステルをジエステルに変換する反応は平衡反応であるため、充分に反応を進行させるためには2段階の反応工程が必要となり、モノエステル化の工程を含めると3段階の反応工程の追加が必要である。

また従来、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を気相で接触水添し、1,4-ブタンジオールを製造する方法は知られていなかった。

本発明は無水マレイン酸および/または無水コハク酸から1,4-ブタンジオールを製造するに際し、設備費および運転費が高い、プロセスが複雑化するという従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、1,4-ブタンジ

(4)

オールの製造する方法において、酸化銅-酸化亜鉛触媒の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1,4-ブタンジオールの製造方法に関するものである。

触 媒

本発明で用いられる触媒は通常は予め酸化銅-酸化亜鉛触媒を還元したものである。このような触媒は、たとえば水酸化ナトリウム水溶液に銅化合物の水溶液、例えば硫酸銅および硝酸銅の水溶液を混合し、酸化亜鉛を加えてよく攪拌後、濾過により回収し、乾燥、粉碎工程を経た後、成形機を用いて所定の形状に成形することにより調製する。この調製法では酸化第二銅を酸化亜鉛に担持した担持触媒が得られる。

本発明の触媒の還元は、たとえば、2容量%の水素を含む窒素ガスを触媒に対して、常温・常圧換算でのガス空間速度(G.H.S.V.、以下、G.H.S.V.は、すべて常温・常圧換算値で示す。)2400時間⁻¹程度で数十kg/cm²gの加圧下に170℃にて1昼夜流通後、さらに水素濃度を

(6)

徐々に上げ 100 容量%として、触媒床温度 200℃にて数時間流通することにより処理を行なう。

溶 媒

本発明で用いられる溶媒は特に限定しないが、たとえば、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサンなどが用いられる。このうち γ -ブチロラクトンは、無水マレイン酸および無水コハク酸の良溶媒であるとともに水添生成物の一つであり、かつ 1,4-ブタンジオールの中間体と考えられるので特に好ましい。また溶媒は用いなくともよい。

接触条件

無水マレイン酸および／または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触は、従来から知られている方法の中から適宜選択できる。たとえば、混合気体と触媒とを固定床方式で接触させる方法、移動床方式で接触させる方法、流動床方式で接触させる方法などを採用す

(7)

ることができる。また場合によつては、混合気体と触媒を回分方式で接触させることもできる。

無水マレイン酸および／または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触時間は、G.H.B.V.で 1,000～10,000 時間⁻¹、好ましくは 4,000～20,000 時間⁻¹程度である。

本発明における反応温度は 180～280℃程度であり、反応圧力は 20～70 kg/cm²g 程度であり、無水マレイン酸および／または無水コハク酸に対する水素ガスのモル比は 100～1,500 程度である。反応温度、反応圧力および水素ガス／原料モル比は系を気相に保ちうる範囲から適宜選択される。

但し、水素ガス／原料モル比が 100 未満であると、反応速度の低下および炭素状物質の生成による触媒劣化を引起し易く、一方 1,500 を超えると大量の水素をリサイクルしなければならぬので経済的に不利となりいずれも好ましくない。

(8)

発明の効果

本発明の方法により、無水マレイン酸および／または無水コハク酸から 1,4-ブタンジオールを 1 段反応にて高収率で得ることができる。また、無水マレイン酸および／または無水コハク酸のジエステル化工程を経由しないため、プロセスを著しく簡略化できうる。さらに、液相水添技術と比較して、はるかに低圧下で 1,4-ブタンジオールを製造することができるので、設備費および運転費を低減できるという効果が得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

酸化銅(II)/酸化亜鉛の重量比が 50/45 である市販の触媒(日揮化学製商品名 N-211) 100g を固定床反応器(15mmφ×600mm)に充填し、窒素気流中で 40 kg/cm²g に加圧するとともに 170℃に加熱した。その後、窒素気流中に水素を徐々に添加して、2 容量%の水

(9)

素を含む窒素ガスを 40 kg/cm²g、170℃、G.H.B.V. 2,400 時間⁻¹にて 1 晩流通した。さらに触媒床温度が 200℃を超えないように注意しながら、水素濃度を徐々に上げ 100 容量%の水素とし、40 kg/cm²g、200℃、G.H.B.V. 2,400 時間⁻¹にて 2 時間還元処理を行つた。

上記の固定床反応器を 230℃に加熱した後、無水コハク酸の γ -ブチロラクトン溶液(無水コハク酸/ γ -ブチロラクトン=1/4 モル比)および水素を無水コハク酸および γ -ブチロラクトンの和 1 モルに対し 200 モルの割合で 40 kg/cm²g の加圧下 G.H.B.V. 9,000 時間⁻¹の条件下で流通した。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物の同定は GC-MS により行つた。

結果を第 1 表に示す。

(10)

第 1 表

反応経過時間 (時間)	転化率 (モル%)		生成率 (モル%) ⁽¹⁾		
	無水 コハク酸	γ -ブチロ ラクトン	1,4-ブタ ンジオール	テトラヒド ロフラン	n-ブタ ノール
5	100	24.2	37.7	1.2	—
22	100	30.2	40.7	1.1	0.6
43	100	29.4	39.7	1.3	0.9

(1) 供給した全モル数に対する生成率

実施例 2

実施例 1 の実験に続けて、反応温度を 210℃とした以外は同様の条件で反応を継続した。反応温度変更後 16 時間経過した時点（反応開始後 59 時間経過後）の無水コハク酸および γ -ブチロラクトンの転化率はそれぞれ 100 および 25.6 モル%であり、1,4-ブタンジオールの生成率は 37.9 モル%であった。

実施例 3

実施例 2 の実験に続けて、反応温度を 190℃とした以外は同様の条件で反応を継続した。

(11)

第 2 表

反応経過時間 (時間)	転化率 (モル%)		生成率 (モル%) ⁽¹⁾				
	無水 コハク酸	γ -ブチロ ラクトン	1,4-ブタ ンジオール	テトラヒド ロフラン	1,4-ブタ ノール	γ -ブチロ ラクトン	1,4-ブタ ノール
7	100	13.9	27.3	0.3	1.2	—	—
21	88.1	—	0.2	0.5	0.9	15.5	—
40	74.0	—	0	0.5	1.4	13.0	—

(1) 供給した全モル数に対する生成率

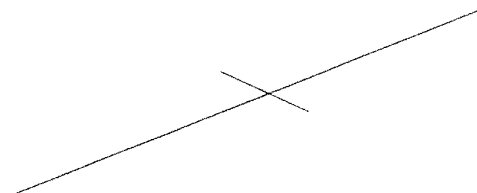
03

反応温度変更後 23 時間経過した時点（反応開始後 82 時間経過後）の無水コハク酸および γ -ブチロラクトンの転化率はそれぞれ 100 および 5.5 モル%であり、1,4-ブタンジオールの生成率は 14.2 モル%であった。

比較例 1

酸化銅(II)/酸化クロム(III)/酸化バリウム の重量比が 40/37/12 である市販の触媒（日産ガードラー（株）製商品名 G-22）を用いたこと以外は実施例 1 と同様の触媒還元処理および同様の条件で 1,4-ブタンジオールの製造を行った。

結果を第 2 表に示す。



(12)

実施例 4

無水コハク酸を無水マレイン酸に代えた以外は実施例 1 と同様にして触媒の還元処理および 1,4-ブタンジオールの製造を行った。

結果を第 3 表に示す。

第 3 表

反応経過時間 (時間)	転化率 (モル%)		生成率 (モル%) ⁽¹⁾⁽³⁾		
	無水 マレイン酸	γ -ブチロ ラクトン	1,4-ブタ ンジオール	テトラヒド ロフラン	n-ブタ ノール
2.5	100	25.2	31.9	1.6	0.6
24.5	100	17.0	27.7	0.5	0.6
38.0	100	20.3	30.0	0.6	0.7

(1) 供給した全モル数に対する生成率

(3) 無水コハク酸は検出されなかつた

実施例 5

硫酸銅(II) 0.3 モルおよび硝酸銅(II) 0.15 モルを含有する水溶液 0.5 L を 70℃で攪拌しながら、1 モル/L の水酸化ナトリウム溶液 1 L に

(14)

徐々に添加後、1時間70℃に保持した。析出物を濾過後、60℃の温水1ℓで通水洗浄した。ケーキを60℃の水1ℓに再分散した後、市販の酸化亜鉛50gを分散し1時間攪拌した。固体を濾過後、60℃の温水5ℓで通水洗浄した。得られた固体を140℃で空気を送気しながら12時間乾燥した。乾燥固体を粉碎後、10～20メッシュをふるいとろ触媒とした。得られた触媒の銅の含有量は36%であつた。

得られた触媒100について実施例1と同様にして還元処理を行つた。無水コハク酸を無水コハク酸と無水マレイン酸の混合物(1:1モル比)に代えた以外は実施例1と同様にして1,4-ブタンジオールの製造を行つた。

反応開始20時間経過後の無水コハク酸および無水マレイン酸の転化率は100モル%、γ-ブチロラクトンの転化率は25.6モル%であり、1,4-ブタンジオールの生成率は34.0モル%であつた。

実施例 6

実施例5で使用した還元触媒を用い、溶媒を使用せずに、無水マレイン酸と水素の混合気体(1:600モル比)を220℃、40 kg/cm²gの加圧下、G.H.S.V. 5.400時間⁻¹の条件下で流通した。

反応開始15時間経過後の無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、1,4-ブタンジオールおよびγ-ブチロラクトンの生成率はそれぞれ53.5モル%および40.2モル%であつた。

代理人	内 田 明
代理人	萩 原 亮 一
代理人	安 西 篤 夫
代理人	平 石 利 子

(5)

(6)

手 続 完 結 証 書

昭和63年 8月25日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願175062号

2. 発明の名称

1,4-ブタンジオールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

エ ン ー ジ ン 技 術 有 限 公 司

住所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

エ ン ー ジ ン 技 術 有 限 公 司

名称 東亜燃料工業株式会社

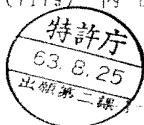
4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル電話(504)1894番

氏名 弁理士(7179) 内 田 明

(ほか3名)



5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

明細書第10頁下から3行目の

「GC-n s」を「GC-MS」

と訂正する。